

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 658 644** ⁽¹³⁾ **C2**

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ
(51) МПК
[H01C 17/00 \(2006.01\)](#)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

Статус: действует (последнее изменение статуса: 27.06.2018)
Пошлина: учтена за 3 год с 17.03.2018 по 16.03.2019

(21)(22) Заявка: [2016109535](#), 16.03.2016(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
16.03.2016Дата регистрации:
22.06.2018Приоритет(ы):
(22) Дата подачи заявки: **16.03.2016**(43) Дата публикации заявки: **19.09.2017** Бюл. №
26(45) Опубликовано: [22.06.2018](#) Бюл. № **18**(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: **US 4695504 A, 22.09.1987. RU**
2086027 C1, 27.07.1997. RU 2054720 C1,
20.02.1996. US 8133413 B2, 13.03.2012. US
7591965 B2, 22.09.2009.Адрес для переписки:
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19,
УрФУ, центр интеллектуальной
собственности, Маркс Татьяна
Владимировне

(72) Автор(ы):

Сидоренко Феликс Аронович (RU),
Кротов Алексей Дмитриевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования
"Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н.
Ельцина" (RU)**(54) СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ И СОСТАВ ПАСТЫ ДЛЯ ТОЛСТОПЛЕНОЧНОГО РЕЗИСТОРА**

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу изготовления пасты для толстопленочного резистора. Порошки молибдена, тантала, магния и кремния смешивают, прессуют в штабик и помещают в герметичный реактор. Реактор заполняют инертным газом и приводят штабик в контакт с раскаленной проволокой. В результате в штабике начинается реакция самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и формируются силициды использованных металлов. Получившийся спек размалывают в тонкий порошок. Силицидный порошок смешивают с порошком барий-боратного стекла и с органическим связующим. Смесь тщательно протирают на пастотерке. Полученную пасту используют для изготовления толстопленочных резисторов, отличающихся повышенной стойкостью к токовой нагрузке. Кроме порошков молибдена, тантала и магния в шихту добавляют их оксиды и порошок алюминия.

Реагенты берут в количествах, которые обеспечивают формирование оксида алюминия и высших силицидов молибдена, тантала и магния. Техническим результатом является уменьшение времени изготовления и экономия энергии при спекании и помоле. 2 н.п. ф-лы, 2 табл.

Изобретение относится к технологиям и продуктам электротехники и микроэлектроники, используемым для изготовления толсто пленочных резисторов, в частности для таковых на основе силицидов молибдена-тантала. Более конкретно, изобретение относится к пастам для толсто пленочных резисторов и способам ее изготовления.

Резистор является самым массовым компонентом электронной техники. Он относится к пассивным компонентам, которые используются в разных сочетаниях разных номиналов в таких известных всем устройствах, как бытовая техника, микроэлектроника, вычислительные машины, смартфоны и пр. Используемые резисторы разделяются по способу изготовления на толсто пленочные, тонко пленочные и фольговые. Предлагаемое изобретение относится к пастам для толсто пленочных резисторов.

Известно множество как рецептов паст, так и способов производства паст для толсто пленочных резисторов. Пасты состоят из электропроводного компонента (высокодисперсного проводящего порошка), порошка специального стекла и органического связующего. Известны рецепты электропроводных компонентов, основанные на порошках драгоценных металлов, в частности иридия, платины, родия, (например, в патентах США US 7591965 B2, 2006; US 8133413 B2, 2009), оксидах рутения и рутенатов (например, в патентах США US 7591965 B2, 2009; US 8133413 B2, 2009; US 20140110637 A1 2009). Также известны другие рецепты, основанные на переходных металлах и их силицидах, в частности молибдена (например, в патентах США US 4695504 A, 1987; US 4311730 A, 1989; и в российских патентах RU 2086027; RU 2054720).

Во всех указанных технологиях пасту изготавливают из мелкодисперсной композиции металлов и их оксидов (так называемого электропроводного компонента), порошка стекла и органического связующего. Получившуюся пасту затем наносят на керамическую подложку путем трафаретной печати и вжигают ее в подложку.

Наибольшее распространение для толсто пленочных резисторов в последние десятилетия получили пасты с электропроводным компонентом на основе двуокиси рутения и рутенатов. Они представляют достаточно широкий диапазон номиналов сопротивлений, имеют низкий температурный коэффициент сопротивления (ТКС), но их стабильность по нагрузке ограничена значением 5 Вт/см^2 , что следует считать следствием низкой термодинамической устойчивости оксидов благородных металлов.

Пасты с электропроводным компонентом на основе силицидов молибдена-тантала-магния позволяют получать резисторы, не уступающие рутенатным по ТКС и другим характеристикам. Их стойкость к токовой нагрузке потенциально превосходит стойкость резисторов на основе двуокиси рутения и рутенатов. Недостатком известной технологии получения функционального компонента на основе силицида молибдена-тантала-магния является необходимость длительного (более суток) спекания порошков (US 4695504 A 22 Sep 1987), а также энергозатраты при помоле, вакуумировании при спекании и опять же при спекании как таковом.

Наиболее близкое решение для электропроводного компонента пасты на основе силицидов молибдена-тантала-магния известно из патентной литературы (US 4695504 A 22 Sep 1987). Оно основано на стандартном высокотемпературном спекании порошков молибдена, тантала, магния и кремния. Для изготовления пасты на основе этого электропроводного компонента используется стекло, в состав которого входят оксиды бария, бора и алюминия, а также органическое связующее, состав которого варьируется в разных рецептах в широких пределах.

Для усовершенствования технологии синтеза электропроводного компонента на основе силицидов молибдена-тантала-магния возникает необходимость в новой технологии, которая обеспечивала бы получение спека силицидов молибдена-тантала-магния с существенно меньшей прочностью по сравнению с получаемым при стандартном спекании, что необходимо для снижения общего времени изготовления и энергозатрат.

Сопутствующим обстоятельством при использовании заявляемого изобретения является значительное снижение стоимости исходных материалов при производстве паст для толсто пленочных резисторов по сравнению со стоимостью паст на основе оксидов рутения и рутенатов, используемых в настоящее время.

В отличие от упомянутого выше решения (US 4695504 A 22 Sep 1987), в заявляемой технологии электропроводный компонент пасты получается не длительным спеканием при температурах 700-1100°C, а путем осуществления самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) - экзотермического процесса с требуемым фазообразованием. Длительность процесса варьируется от нескольких секунд до нескольких минут в зависимости от объема шихты. Технология СВС, как таковая, подробно описана в текущей научной литературе. См., например,:

- Амосов А.П., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов: Учеб. пособие. / Под научной редакцией В.Н. Анциферова. - М.: Машиностроение-1, 2007. - ISBN 978-5-94275-360-3;

- Merzhanov A.G.; в кн.: Combustion and plasma synthesis of high-temperature materials, ed. by Z. Munir, J. Holt, N.Y. 1990, pp. 1-53.

Однако технология СВС для производства паст для толстопленочных резисторов ранее не применялась.

Заявляемое изобретение представляет собой пасту для толстопленочных резисторов и способ ее получения, что включает в себя технологические операции и состав, не применявшиеся ранее и позволяющие повысить важную эксплуатационную характеристику резисторов, а именно допустимую токовую нагрузку, а также снизить себестоимость пасты за счет исключения из состава драгоценных металлов (по сравнению с пастами на основе двуокиси рутения и рутенатов) и повысить эффективность производства (по сравнению с прототипом).

Заявляются два решения проблемы усовершенствования производства паст с функциональным компонентом на основе силицидов молибдена-тантала-магния. Основной новой технологической операцией в этих решениях является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС).

Новизна первого решения заключается в использовании СВС для синтеза электропроводного компонента в виде спека силицидов, взамен многочасового высокотемпературного спекания, используемого в известном решении (US 4695504 A 22 Sep 1987), принятом за прототип. В результате СВС получается пористый спек силицидов с существенно пониженной прочностью (а не твердые силицидные гранулы), что значительно облегчает его дальнейшее размалывание в тонкий порошок, представляющий собой электропроводный компонент для пасты.

Новизна второго решения заключается в СВ-синтезе силицидно-оксидного композита, который представляет собой пористый спек силицидов молибдена-тантала-магния с оксидом алюминия (Al_2O_3). Силицидная и оксидная составляющие этих спеков отличаются высокой дисперсностью, что благоприятно сказывается на требуемом гранулометрическом составе электропроводного компонента после размолла. Прочность силицидно-оксидного спека, как и в первом решении, оказывается существенно ниже прочности силицидных гранул, получаемых при обычном спекании.

Кроме того, второе решение отличается от прототипа составом исходной шихты, которая содержит часть молибдена в виде триоксида (MoO_3), часть тантала в виде пятиоксида (Ta_2O_5), часть магния в виде монооксида (MgO), а также добавкой алюминия в количестве, необходимом для восстановления перечисленных оксидов до металлов, которые в процессе СВС реагируют с кремнием, образуя силициды. В результате СВС, как отмечалось выше, получается пористый силицидно-оксидный композит, легко размалываемый в тонкий порошок в современных мельницах.

За счет использования СВС вместо длительного спекания для получения силицидов и за счет формирования оксида алюминия в предлагаемом силицидно-оксидном композите достигается меньшее время изготовления и значительная экономия энергии при спекании и помоле.

Помимо отказа от драгоценных металлов, получающиеся пасты обеспечивают свойства резисторов, одного уровня по сравнению с рутенийсодержащими по ТКС, несколько уступая им по диапазону номиналов, но заметно превосходят их по допустимой нагрузке.

Изготовление пасты для толстопленочного резистора традиционно состоит из этапов: (1) изготовление электропроводного компонента, которое включает в себя приготовление шихты по определенному рецепту, синтез этого компонента и помол; (2) приготовление шихты для стекла по определенному рецепту, варка стекла и помол; (3) приготовление органического связующего; (4) смешивание получившихся компонентов с тщательной протиркой; (5) расфасовка и упаковка. Предлагаемое изобретение по существу относится к этапу (1).

В качестве шихтовых материалов для металлсодержащей композиции берут порошки молибдена, тантала, оксида магния, кремния, алюминия, а также оксиды тантала и молибдена. Пропорции порошков выбираются так, чтобы в результате реакции получить только силициды молибдена, тантала и магния, а также оксид алюминия. Навески исходных компонентов в определенном соотношении подвергают перемешиванию в инертной среде. После перемешивания шихту при необходимости высушивают. Далее шихту прессуют в брикет. Брикет помещают в реактор для самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и заполняют инертным (для данных реагентов) газом при давлении в диапазоне 0,01-2,5 МПа. При необходимости брикет подогревают с помощью печи до температуры 200-400°С; затем производят воспламенение брикета с помощью нагретой спирали из тугоплавкого металла, инициируя тем самым СВС. После завершения синтеза (длительность 5-10 сек) производят естественное охлаждение получившегося силицидно-оксидного композита в реакторе и извлекают спек. Затем спек дробят для последующего помола, а полученные гранулы размалывают до дисперсности не более 100 мкм, после чего проводят его тонкий помол в инертной среде с использованием барабанов и мелющих тел, изготовленных на основе карбида вольфрама. Полученный порошок высушивают и просеивают, придавая ему необходимую дисперсность.

Готовят барийборатное стекло по стандартной технологии с необходимым содержанием оксидов бария и бора и других оксидов, производят его тонкий помол. После этого порошок стекла сушат, смешивают в заданном соотношении с порошком силицидно-оксидного композита, просеивают через сито и добавляют к смеси органическое связующее, состоящее из инертных компонентов, которые обеспечат необходимую консистенцию пасты. Пасту перетирают до получения однородной массы.

Использование оксидов молибдена, тантала и магния совместно с порошком алюминия вместо части соответствующих металлов обеспечивает формирование в процессе СВС оксидной составляющей силицидно-оксидного композита, что благоприятствует эффективности сверхтонкого помола, а также повышает экзотермичность СВС, что позволяет снизить температуру предварительного подогрева шихты или полностью исключить такой подогрев. Появляющиеся в результате реакции добавки оксида алюминия оказываются удобными при создании паст для резисторов с повышенным номиналом по сопротивлению без существенного повышения модуля ТКС. Кроме того, эти добавки способствуют лучшей адгезии резистивного слоя при вжигании к керамической подложке на основе оксида алюминия.

Использование барийборатного стекла необходимо как для обеспечения адгезии к керамической подложке при вжигании, так и для формирования модифицированных металлами оксидных нанослоев между частицами силицидов, ответственных за обеспечение требуемого электросопротивления при низких значениях ТКС. Высокая стабильность таких оксидов по сравнению с двуокисью рутения и рутенатами под токовой нагрузкой обеспечивает заметно большую максимально допустимую мощность самого резистора.

Температуры вжигания паст при использовании силицидно-оксидного композита и барийборатного стекла не превосходят температур вжигания паст на основе двуокиси рутения и рутенатов и позволяют проводить вжигание в естественной атмосфере.

Таким образом, благодаря использованию СВС вместе с барийборатным стеклом и новым набором компонентов шихты, достигаются новые свойства получающихся резистивных паст.

Ниже приведены конкретные примеры реализации изобретения: методика изготовления пасты, используемые составы шихты и характеристики получающихся резисторов.

Целью примера является иллюстрация возможности синтеза силицидно-оксидной основы резистивного материала методом самораспространяющейся высокотемпературной реакции из молибдена, оксида тантала, магния, алюминия и кремния и изготовления на этой основе резисторов с низкими температурными коэффициентами электросопротивления.

В качестве шихтовых материалов для синтеза использованы порошки исходных составляющих дисперсностью менее 50 мкм: порошок молибдена, пятиокись тантала, магний МПФ-4, кремний КР-1, алюминий ПА-4.

Навески (см. таблицу) исходных порошков подвергают мокрому перемешиванию в среде этилового спирта (35 мл на 100 г шихты) в течение одного часа. После смешивания шихту сушат при температуре 350 К в вакуумном шкафу при давлении 20 Па и просеивают через сито №0050. Просеянный порошок брикетируют в

металлической пресс-форме под давлением 40 кН/см^2 в брикет диаметром 40 мм. Брикет помещают в реактор для самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, который заполняют аргоном при давлении 10 кПа. Измерение температуры во фронте волны СВЧ проводят с помощью вольфрам-рениевой термопары ВР5/ВР20 с диаметром проволок 50 мкм и выводом информации на мультиметр. Воспламенение брикета с целью инициирования СВЧ проводят молибденовой или вольфрамовой спиралью, приведенной в контакт с торцом брикета. По спирали пропускают ток 30 А в течение 12 с. Максимальная температура во фронте волны СВЧ составила $1870 \pm 20 \text{ К}$, что меньше температуры плавления дисилицидов молибдена и тантала. После прохождения реакции брикет оставляют в реакторе на 2 часа для естественного охлаждения. После извлечения брикета видно, что спек получается цельным, без видимых неоднородностей и металлических корольков. Спек подвергают рентгенофазовому анализу на соответствие твердым растворам на основе дисилицидов молибдена и тантала, а также наличие силицида магния и оксида алюминия.

Спек раздрабливают в ступке, а полученный порошок размалывают в планетарной мельнице до размера частиц менее 50 мкм. Затем порошок помещают в барабаны с шарами из карбида вольфрама мельницы Pulverisette-5 и проводят сверхтонкий помол в этиловом спирте в течение 2 часов. Барабан с порошком далее помещают в сушильный шкаф при температуре 373 К на 4 часа. После сушки порошок отделяют от шаров.

Приготавливают барийборатное стекло, содержащее (масс. %) BaO - 38%, B_2O_3 - 42%, SiO_2 - 5%, Al_2O_3 - 9%, CaO - 2%, MgO - 4%, которое размалывают в агатовых барабанах агатовыми шарами в мельнице Pulverisette-5 в течение 1 часа в этиловом спирте. Порошок стекла высушивают.

Из силицидно-оксидного порошка, порошка стекла и органической связки приготавливают пасту, для чего порошок силицидно-оксидного композита сначала смешивают со стеклом в определенной пропорции (см. таблицу) и пятикратно просеивают через сито №0050. К этой смеси добавляют органическую связку в количестве 35 масс. % от массы сухой смеси. Осуществляют перемешивание порошков и связки. Таким образом готовят пять паст с различными соотношениями силицидно-оксидного композита и стекла.

Полученные пасты наносят методом трафаретной печати на подложки из керамики с предварительно вожженными контактными площадками из совместимого с материалами пасты материала. Из каждой пасты готовят 18 отпечатков - по три на каждой подложке.

Подложку с сырыми отпечатками укладывают на конвейер лабораторной печи и проводят вжигание в естественной атмосфере до максимальной температуры 1133 К в течение 30 мин, затем подложку выдерживают при максимальной температуре 2 мин, и охлаждают с той же скоростью. Толщину резистивного слоя измеряют микрометром с учетом толщины подложки. Толщина составила $20 \pm 2 \text{ мкм}$. Электросопротивление квадрата пленки и температурный коэффициент электросопротивления в интервале температур от 300 до 473 К измеряют стандартными методами.

Составы шихты, использованные для изготовления описанного примера, приведены в Таблице 1, а свойства получающихся резисторов - в Таблице 2.

Табл. 1. Составы шихты для композитов

№	Состав шихты для композита, масс %						
	Mo	MoO ₃	Ta ₂ O ₅	Mg	MgO	Si	Al
1	30,2		29,8	5,5		28,4	6,1
2	35,4		27,2	2,7		29,2	5,5
3	27,7	6,9	25,3		4,0	26,6	9,5

Табл. 2. Характеристики резисторов

Соотношение композит:стекло, масс %	Свойства резисторов			
	Сопротивление квадрата, кОм	ТКС, 10^{-6} K^{-1}	Стабильность (изменение сопротивления), %	
			Длительный нагрев*	Токовая нагрузка**
45:55	0,190	-1	- 0,2 ÷ 0,7	- 0,8 ÷ 1,0
35:65	0,250	+6,5		
20:80	1,70	-16		
15:85	8,23	-16		
13:87	28,4	-51		
35:65	0,45	-6		
20:80	0,72	+3		
15:85	10,1	-20		
35:65	0,85	-5		
20:80	1,22	-8		
15:85	20,2	-25		

* 200°C, 1000 час

** Токовая нагрузка 8 Вт/см², 1000 час, температура 8°C

Таким образом, новые технологические приемы при изготовлении пасты для толсто пленочного резистора, а именно использование СВС и электропроводного бездрагметального компонента пасты в виде силицидно-оксидного композита, позволяют получать пасту, которая обеспечивает получение качественных толсто пленочных резисторов, устойчивых к повышенной токовой нагрузке.

Формула изобретения

1. Способ изготовления пасты для толсто пленочного резистора, включающий синтез электропроводного компонента из шихты, содержащей порошки молибдена, тантала, магния и кремния, отличающийся тем, что синтез осуществляют методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС).

2. Способ изготовления пасты для толсто пленочного резистора, включающий синтез электропроводного компонента, содержащего в своем составе силициды молибдена, тантала и магния, отличающийся тем, что электропроводный компонент кроме перечисленных силицидов содержит оксид алюминия Al_2O_3 , а синтез осуществляют методом СВС при следующем соотношении компонентов в шихте (% по массе):

молибден	10-51
тантал	7-28
магний	2-13
оксид молибдена MoO_3	0-40
оксид тантала Ta_2O_5	0-35
оксид магния MgO	0-22
алюминий	2-32
кремний	остальное

причем алюминий берут в количестве, обеспечивающем формирование в результате синтеза оксида Al_2O_3 , а кремний берут в количестве, обеспечивающем формирование в результате синтеза силицидов MoSi_2 , TaSi_2 и Mg_2Si .

